

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-78616

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86		T		
C 0 4 B 38/06				
H 0 1 M 4/88		T		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-221935

(22) 出願日 平成5年(1993)9月7日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成5年3月18日  
社団法人電気化学協会発行の「電気化学協会第60回大会  
講演要旨集」に発表

(71) 出願人 000115854

リンナイ株式会社

愛知県名古屋市中川区福住町2番26号

(72) 発明者 大橋 龍成

愛知県名古屋市中川区福住町2番26号 リ

ンナイ株式会社内

(72) 発明者 林 文雄

愛知県名古屋市中川区福住町2番26号 リ

ンナイ株式会社内

(72) 発明者 山本 治

愛知県一宮市千秋町加茂字郷前13-1

(74) 代理人 弁理士 佐藤 辰彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 多孔質体

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の空気極として好適な通気度を有する  
金属酸化物の多孔質体を提供する。

【構成】 燃料電池の空気極に用いられる金属酸化物の多  
孔質体である。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の  
粉末を混合したのち仮焼して得られた粉末に、難溶性酸  
粉を2.5～15重量%の範囲で添加、混合したのち焼  
成してなる。LaMnO<sub>3</sub>系結晶構造を有する。前記難  
溶性酸粉の平均粒子径は5～20μmの範囲にある。前  
記難溶性酸粉として、コーンスターチが用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池の空気極に用いられる金属酸化物の多孔質体であって、

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の粉末を混合したのち仮焼して得られた粉末に、難溶性炭粉を2.5～15重量%の範囲で添加、混合したのち焼成してなり $\text{LaMnO}_3$ 系結晶構造を有することを特徴とする多孔質体。

【請求項2】 前記難溶性炭粉の平均粒子径が5～20 $\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の多孔質体。

【請求項3】 前記難溶性炭粉がコーンスターチであることを特徴とする請求項1記載の多孔質体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温固体電解質型燃料電池等の空気極に好適に使用される金属酸化物の多孔質体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、高温固体電解質型燃料電池として、特開平5-29008号公報に記載されたものが知られている。前記燃料電池は、図4に示すように、安定化剤としてイットリウムを含むジルコニアからなる緻密な固体電解質膜1の内側に多孔性の空気極2が形成され、前記固体電解質膜1の外側に $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ サーメットからなる燃料極3が形成された構成となっている。

【0003】 図4示の燃料電池において、空気極2は、気相、電解質、電極の三相界面を長くするために多孔質体からなることが望ましく、また固体電解質膜1の基体となるために一定の強度を有することが望ましい。前記物性を有する空気極2として、前記公報には金属酸化物と合成樹脂粉末とを含有するスラリーから余剰のスラリーを除去して成形された成形体をさらに焼成してなるものが記載されている。

【0004】 前記公報の記載によれば、前記金属酸化物としては希土類またはアルカリ土類金属を添加した $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{CaMnO}_3$ が例示されており、前記合成樹脂粉末としてはテフロン粉末、塩化ビニル粉末、ナイロン粉末、アクリル粉末等が例示されている。

【0005】 しかしながら、前記金属酸化物と前記合成樹脂粉末とから前記のようにして得られた成形体を焼成すると、得られた多孔質体は通気度が低く、前記空気極2として使用することが難しいという不都合がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 かかる不都合を解消して、本発明は燃料電池の空気極として好適に使用できる通気度を有する金属酸化物の多孔質体を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らの検討によれば、金属酸化物に合成樹脂粉末を混合して得られた成形体を焼成すると、前記合成樹脂粉末の燃焼により得られる気孔が独立の開気孔となる傾向があり、このために得られる多孔質体の通気度が低くなることが判明した。

【0008】 そこで、本発明者らは前記知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、特定の金属酸化物に難溶性炭粉を混合して焼成することにより、連続性の開気孔が形成され、高温固体電解質型燃料電池の空気極に適した高い通気度を有する多孔質体が見出し、本発明を完成した。

【0009】 即ち、本発明の多孔質体は、燃料電池の空気極に用いられる金属酸化物の多孔質体であって、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の粉末を混合したのち仮焼して得られた粉末に、難溶性炭粉を2.5～15重量%の範囲で添加、混合したのち焼成してなり $\text{LaMnO}_3$ 系結晶構造を有することを特徴とする。

【0010】 前記難溶性炭粉の添加量が2.5重量%未満であるときには、燃料電池の空気極における反応に使用される酸素量に対して十分な量の空気を供給できる通気度が得られない。また、前記難溶性炭粉の添加量が15重量%を超えると、得られる多孔質体の電導率が急峻に低下し、燃料電池の空気極として使用することが困難になる。

【0011】 前記難溶性炭粉は、前記多孔質体に燃料電池の空気極における反応に使用される酸素量に対して十分な量の空気を供給できる通気度を付与するために、その平均粒子径が5～20 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0012】 前記難溶性炭粉としては、ポテトスターチ、小麦スターチ、コーンスターチ等の炭粉を挙げることができるが、前記範囲の平均粒子径を有するものが容易に得られることから、コーンスターチであることが好ましい。

## 【0013】

【作用】 かかる手段によれば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の粉末を混合したのち仮焼して得られた粉末に、難溶性炭粉を2.5～15重量%の範囲で添加、混合したのち焼成することにより、 $\text{LaMnO}_3$ 系結晶構造を有する金属酸化物に、該金属酸化物の表面に開口部を有し互いに連続している気孔が形成され、多孔質性が付与される。このような気孔は互いに連続しているため、前記多孔質体は燃料電池の空気極における反応に使用される酸素量に対して十分な量の空気を供給できる通気度が得られる。

【0014】 前記難溶性炭粉の平均粒子径が5～20 $\mu\text{m}$ の範囲にあることにより、前記多孔質体に前記燃料電池の空気極に好適な通気度が付与される。

【0015】 また、前記難溶性炭粉としてコーンスターチを用いることにより、前記範囲の平均粒子径が容易に

得られる。

【0016】

【実施例】次に、添付の図面を参照しながら本発明の多孔質体についてさらに詳しく説明する。図1は本実施例の各試料を焼成する際の熱履歴を示すグラフであり、図2は本実施例で得られた各多孔質体のコーンスターチ添加量と気孔率との関係を示すグラフであり、図3は本実施例で得られた各多孔質体の気孔率と電導率との関係を示すグラフである。

【0017】本実施例では、高温固体電解質型燃料電池の空気極に用いられる多孔質体を次のようにして製造した。

【0018】まず、 $\text{La}_2\text{O}_3$ （ナカライテスク社製）、 $\text{SrCO}_3$ （ナカライテスク社製）、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ （アルファプロダクツ社製）の粉末を化学量論的に  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の組成になるように混合し、さらに水及び分散剤（中京油脂社製PAA、商品名：セルナ#D305）を添加して攪拌混合したのち、 $1000^\circ\text{C}$  で36時間仮焼した。

【0019】得られた粉末をボールミルで1時間湿式混合したのち、平均粒子径  $5\sim 20\mu\text{m}$  のコーンスターチ（和光純薬工業社製）を、該粉末に対してそれぞれ0重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%添加し、6種の試料を準備した。

【0020】次に、各試料をさらにボールミルで1時間湿式混合した後、 $2000\text{rpm}$ 、30分の遠心分離にかけ、 $110^\circ\text{C}$  で24時間減圧乾燥した。乾燥後の試料を馬脂乳鉢で粉碎、混合し、一軸油圧プレスでタブレット型に成形した。

【0021】次に、前記のように成形された各試料を焼成し、成形体を得た。前記焼成は、図1示のように、室温から  $100^\circ\text{C}$  まで2時間かけて昇温したのち、さらに  $500^\circ\text{C}$  まで20時間かけて昇温し、 $500^\circ\text{C}$  に5時間維持して脱脂を行った。次いで、 $500^\circ\text{C}$  から  $1300^\circ\text{C}$  まで5時間かけて昇温したのち、 $1300^\circ\text{C}$  に10時間維持して本焼を行い、そののち5時間かけて室温まで冷却して、金属酸化物多孔質体の成形体を得た。前記各試料の多孔質体を粉碎し、X線回折により結晶構造を調べたところ、 $\text{LaMnO}_3$  系結晶構造を有し、その組成

は  $\text{LaMnO}_{3.15}$  で表されることが判明した。

【0022】前記各試料のコーンスターチ添加量と気孔率との関係を図2に、前記各試料の気孔率と電導率との関係を図3に示す。

【0023】高温固体電解質型燃料電池の空気極では、反応に使用される酸素量に対して十分な量の空気を供給できる通気度を確保するために、前記気孔率は5%以上であることが必要とされるが、図2から、コーンスターチ添加量が2.5重量%未満であるときには前記気孔率が5%に達しないことが明らかである。

【0024】また、図3から、前記気孔率が36%を超えると、前記多孔質の電導率が急峻に低下することが明らかである。前記気孔率が36%となるのは、コーンスターチ添加量が15重量%であるときに相当する。

【0025】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明によれば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の粉末を混合したのち仮焼して得られた粉末に、難溶性澱粉を2.5~15重量%の範囲で混合することにより、 $\text{LaMnO}_3$  系結晶構造を有する金属酸化物に多孔性を付与することができ、燃料電池の空気極に適した通気度を有する金属酸化物の多孔質体を得ることができる。

【0026】前記難溶性澱粉は平均粒子径  $5\sim 20\mu\text{m}$  の範囲にあることにより、前記通気度を容易に得ることができる。また、前記難溶性澱粉としてコーンスターチを用いることにより、前記範囲の平均粒子径を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔質体を焼成する際の熱履歴の一例を示すグラフ。

【図2】本実施例で得られた各多孔質体のコーンスターチ添加量と気孔率との関係を示すグラフ。

【図3】本実施例で得られた各多孔質体の気孔率と電導率との関係を示すグラフ。

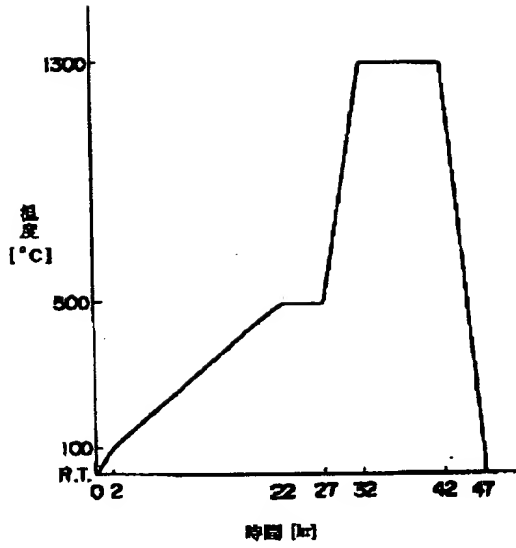
【図4】従来の燃料電池の一構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

1…固体電解質膜、2…多孔性の空気極、3…燃料極。

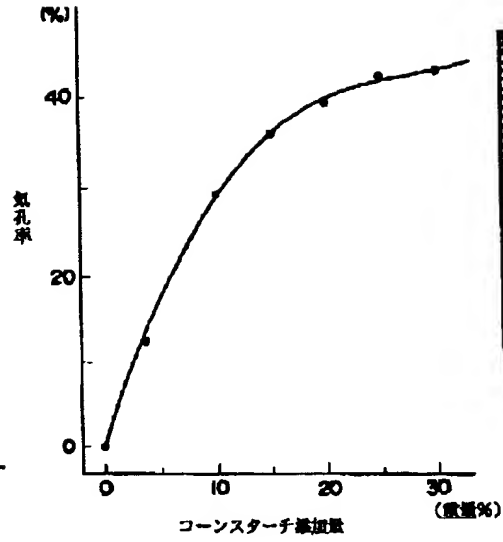
【図1】

FIG. 1



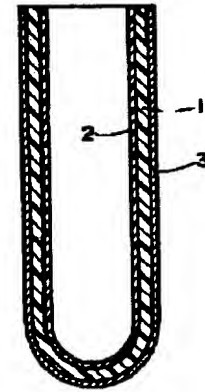
【図2】

FIG. 2



【図4】

FIG. 4



【図3】

FIG. 3

